

N2

PAT-NO: JP403146393A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03146393 A

TITLE: PRODUCTION OF OPTICAL INFORMATION RECORDING  
MEDIUM

PUBN-DATE: June 21, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAMEZAKI, HISAMITSU

SUENAGA, MASASHI

SAITO, OSAMU

TSUBURAYA, YOSHITANE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI MAXELL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01284823

APPL-DATE: November 2, 1989

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11B007/26

US-CL-CURRENT: 428/411.1, 428/913

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the water resistance of a recording layer and to obtain a stability by a method wherein the surface of the recording layer containing an amidinium organic dye is applied or impregnated with an electrolytic solution containing a metal having two or more valences.

CONSTITUTION: In an optical information recording medium provided with a recording layer containing an amidinium organic dye, such as an indolenin cyanine dye, on a substrate, the surface of the recording layer is applied or

impregnated with an electrolytic solution containing a metal having two or more valences, such as a chromate water solution, esp. a water solution of ammonium dichromate or ammonium chromate. The amidinium organic dye which is an optical recording material suitable for forming a film by a spin coating method superior in productivity is what is called an ionic dye having ion in its molecule. Therefore, the treatment of the surface of the recording layer with said solution results in the forming of the recording layer having a dye, in which an ion in the amidinium dye becomes nonionic, namely  $N^{+}$  is turned to N, on the surface thereof. Thus, even if a thin film made of a hydrophilic resin is provided on the surface of the recording layer, it is never adversely affected.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-146393

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月21日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
7/26

A

8120-5D  
8120-5D  
8910-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全17頁)

⑮ 発明の名称 光情報記録媒体の製造方法

⑯ 特 願 平1-284823

⑰ 出 願 平1(1989)11月2日

⑱ 発 明 者 亀 崎 久 光 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑱ 発 明 者 末 永 正 志 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑱ 発 明 者 斎 藤 治 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑱ 発 明 者 円 谷 欣 胤 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑲ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

⑳ 代 理 人 弁理士 武 頭次郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光情報記録媒体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上にアミジニウム系有機色素を有する記録層を設けた光情報記録媒体の製造方法において、

2価以上の原子価を有する金属を含んだ電解質溶液を用いて、前記記録層の表面に塗布、浸透処理したことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(2) 請求項(1)記載において、前記記録層を表面処理した後、該記録層表面に親水性樹脂からなる薄層を形成したことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(3) 請求項(1)記載において、前記電解質を親水性樹脂溶液に添加し、この溶液を前記記録層表面に塗布して、記録層の表面に電解液の塗布および浸透処理と親水性樹脂からなる薄層形成とを同時にこなうことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

造方法。

(4) 請求項(2)記載または請求項(3)記載において、前記親水性樹脂からなる薄層を形成した後、その薄層を架橋処理することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(5) 請求項(1)記載において、前記電解質がクロム酸塩であることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(6) 請求項(1)記載において、前記アミジニウム系有機色素がメチン類を有するインドール系シアニン色素を含有していることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

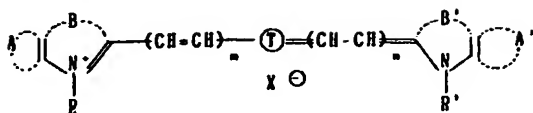
(7) 請求項(1)記載において、前記電解質がアンモニウム塩であることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(8) 請求項(1)記載において、前記光情報記録媒体が透明基板と記録層からなることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

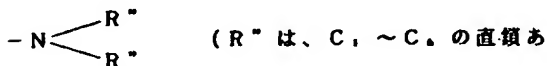
(9) 請求項(6)記載において、前記有機色素が下記の一般構造式を有していることを特徴とする

光情報記録媒体の製造方法。

一般構造式

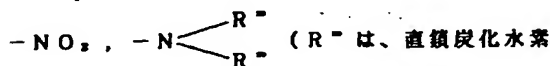
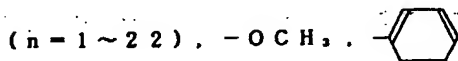


式中の①は、メチン鎖を構成するための炭素鎖で、 $C_2 \sim C_{17}$ の直鎖あるいは多員環からなり、炭素原子についた水素原子は、ハロゲン元素、



るいは芳香環)で置換されてもよい。

AおよびA'は同じかまたは異なつてもよく、それぞれ芳香環を表し、炭素原子についた水素原子は、 $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-C_6H_5$ 、



記録層を設けた光情報記録媒体において、

2価以上の原子価を有する金属を含んだ電解質溶液を用いて、前記記録層の表面を処理したことを特徴とする光情報記録媒体。

(12) 基板上にアミジニウム系有機色素を有する記録層を設けた光情報記録媒体において、

2価以上の原子価を有する金属を含んだ電解質溶液を用いて前記記録層の表面を処理し、その表面に親水性樹脂からなる薄膜を形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

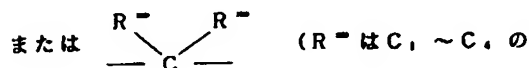
本発明は、有機色素系の記録材料にて形成された記録層を備える光情報記録媒体ならびにその製造方法に関する。

(従来の技術)

現在、音楽再生用としてCD(コンパクトディスク)が広く普及しているが、これは再生専用であり、所謂DRAW(ダイレクトリードアフターライト)機能をもたないので、ユーザが記録、編

集または芳香環)で置換されてもよい。

BおよびB'は同じかまたは異なつてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-CH=CH-$ 、



アルキル基)を表す。

RおよびR'は同じかまたは異なつてもよく、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基を表し、スルホニル基もしくはカルボキシル基で置換されてもよい。

X<sup>⊖</sup>は、 $PF_6^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $SCN^-$ などの陰イオンを表す。

mおよびnは、それぞれ0または1~3の整数で、 $m+n \leq 3$ の関係有している。

(10) 請求項(2)記載、請求項(3)記載または請求項(4)記載において、前記親水性樹脂がポリビニルアルコールであることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

(11) 基板上にアミジニウム系有機色素を有する

集を行なうことが出来ない。そこで、DRAW機能を有するCDの出現が望まれている。また、CD以外の用途の光ディスクにおいても、DRAW機能をもつ安価な光ディスクの実現が期待されている。

ところで、DRAW機能をもつ光記録材料としては、穴あけ型のTe系等の金属材料、或いは、結晶-非結晶転位を行なう所謂相変化型のIn系等の金属材料が有望視されているが、これらの金属系の記録材料による記録層の成膜は、何れも蒸着法、スパッタ法等の薄膜形成技術を用いるため、量産性並びにコストの点で問題が残る。

そこで、成膜にスピンコーティング法を用いる方法が、生産性の点でより有力視されている。そしてこのスピンコーティング法に適する光記録材料として、例えばインドレニン系シアニン色素の如きアミジニウム系有機色素が用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

ところでこのような有機色素を有する記録層の上に保護膜などを積層する場合、スパッタ法や蒸

着法では記録層に与える影響は比較的少ないが、親水性樹脂の水溶液などをスピコートする場合に問題が生じる。

すなわち、前記有機色素は難水溶性色素であるため、水に溶解、分散は比較的しにくいものであるが、アミジニウム系有機色素は分子内にイオンをもつ、所謂、イオン系の色素であるため、記録層上に親水性樹脂溶液をスピコートする際にかんがりの影響を受け、はなはだしい場合には色素が完全に洗い流されてしまう欠点を有している。

本発明の目的は、このような従来技術の欠点を解消し、安定化した記録層を有する光情報記録媒体の製造方法を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

前記目的を達成するため、本発明は、基板上に例えばインドレニン系シアニン色素などのアミジニウム系有機色素を有する記録層を設けた光情報記録媒体を対象とするものである。

そして例えばクロム酸塩水溶液特に重クロム酸アンモニウム、クロム酸アンモニウム水溶液の如

き2価以上の原子価を有する金属を含んだ電解質溶液を用い、この処理液で前記記録層の表面に塗布および浸透処理したことを特徴とするものである。

(作用)

前述したようにアミジニウム系有機色素を有する記録層表面を前記処理液で表面に塗布および浸透処理することにより、記録層の耐水性を向上して安定化を図ることができる。そのためこの記録層をそのまま用いることもできるし、また、記録層表面に親水性樹脂からなる薄膜を形成する場合でも記録層に悪影響を与えることがない。

また、前記電解質の処理液でアミジニウム系有機色素を有する記録層表面を処理することにより、アミジニウム系色素中のイオンがイオンでなくなつた色素、つまり $N^+$ が $N$ となつた色素を表面に有する記録層が形成される。

(実施例)

次に本発明の実施例を図面とともに説明する。

(第1実施例)

第1図は第1実施例に係るエアサンドイツチ型光ディスクの縦断面図、第2図はその光ディスクの要部拡大断面図である。

図中の1は円板状のディスク基板、2(第2図参照)は下地層、3は記録層、4は中心孔、5は通気孔で、第1図に示すように2枚の光ディスクを貼り合わせるることによつて内側に空隙6が形成されている。なお、7はディスク基板1上に形成されたプリグループやプリピットなどの信号パターンである。

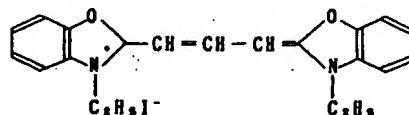
前記ディスク基板1には、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、エポキシ樹脂、ガラスなどの透明材料が用いられる。

前記下地層2には、例えばポリビニルナイトレートなどの自己酸化性物質が用いられている。

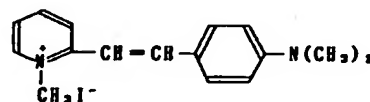
記録層3の有機色素系ヒートモード記録材料としてアミジニウム系有機色素が用いられる。

このアミジニウム系有機色素としては、具体的に

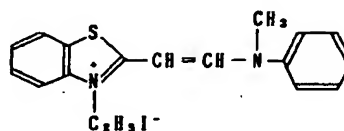
#### ①シアニン系色素



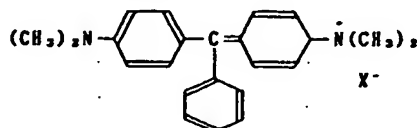
#### ②スチリル色素



#### ③ヘミシアニン色素



#### ④トリフェニルメタン色素

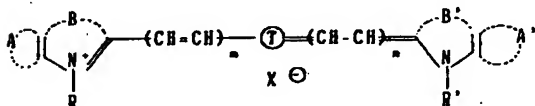


などを挙げることができる。

記録層は上記有機色素系記録材料単独の成分であるが、必要に応じてこれらの色素に、例えばニトロセルロース等の自己酸化性の樹脂や、ポリスチレン、ポリアミド等の熱可塑性樹脂を含有したものなどの色素組成物を用いることができる。記録材料の組成物を、例えばケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化物系、アルコール系、脂肪族系、脂環式系、石油系、水等の溶媒に溶解し、前記基板上にスピコートする。

前記有機色素のうち、特にメチン鎖を有するインドール系シアニンは、光、熱に対して安定しているため好適である。この有機色素は下記のような一般構造式を有している。

一般構造式



式中の①は、メチン鎖を構成するための炭素鎖で、 $C_1 \sim C_{11}$ の直鎖あるいは多員環からなり、

RおよびR'は同じかまたは異なつてもよく、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基を表し、スルホニル基もしくはカルボキシル基で置換されてもよい。

Xは、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $I^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $SCN^-$ などの陰イオンを表す。

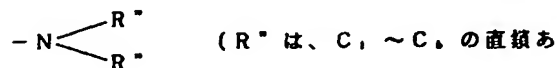
mおよびnは、それぞれ0または1～3の整数で、 $m+n \leq 3$ の関係を有している。

第5図は前記一般構造式中の①の代表例を示した図で、この例示以外のものも使用可能である。

また第6図は前記一般構造式中のA、A'の代表例を示した図で、この例示以外のものも使用可能である。

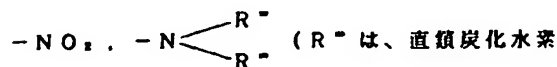
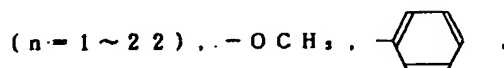
第7図、第8図ならびに第9図に示す各種有機色素を1、2-ジクロロエタンに1重量%溶解し、この溶液をポリメチルメタクリレートからなるディスク基板上にスピナー法によつて塗布して記録層を形成し、後は常法に従つて光ディスクを組み立てた。なおこれらの図面中、第7図と第8図(化合物No. 1～29)は本発明の各具体例に係る有機色素、第9図(化合物No. 30～35)は

炭素原子についた水素原子は、ハロゲン元素、



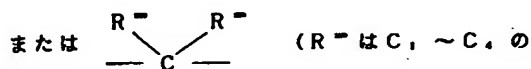
るいは芳香環)で置換されてもよい。

AおよびA'は同じかまたは異なつてもよく、それぞれ芳香環を表し、炭素原子についた水素原子は、 $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-C_6H_5$ 、



鎖または芳香環)で置換されてもよい。

BおよびB'は同じかまたは異なつてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-CH=CH-$ 、



アルキル基)を表す。

比較例の有機色素をそれぞれ示している。

このようにして製作した各光ディスクに対して記録・再生試験、記録層の熱安定性試験ならびに耐リード光試験を行い、それらの結果を第10図、第11図ならびに第12図に示す。

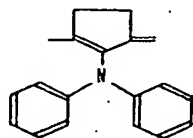
なお、記録・再生試験の条件として、信号の書き込みは830nmのレーザ光を用い、パワー8mW、パルス幅100ns、線速度6.0m/secで行った。また信号の書き込みは、830nmのレーザ光を用い、パワー1mWで測定し、C/N値を求めた。

記録層の熱安定性は、日本分光社製UV1DE C-430B分光光度計を用い、試験前の830nmにおける光吸収強度を求めてそれを100としたときの、80℃、1500時間加熱後の830nmにおける残存光吸収強度の割合を、図中の残存光吸収率(%)の欄に示す。

また耐リード光試験として、830nm、パワー0.5mWのレーザ光によつて信号の読み出しを行い、反射率が10%低下するまでの読み出し回

数を測定した。

諸種の実験結果から第7図ならびに第8図において、前記一般構造式中の①が $-CH=CH-C$   
H=または



であると、記録層の耐熱性ならびに記録感度を向上することができる。

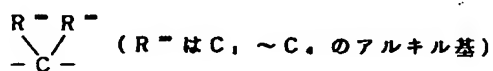
また、前記一般構造式中のAならびにA'が



であると、記録層の反射率を高めるこ

とができる。

さらに、前記一般構造式中のBならびにB'が



オンPF<sub>6</sub><sup>-</sup>をそれぞれ配置する。これら各種有機色素の熱重量分析を行い、その結果を第13図に示した。同図においてI<sup>-</sup>を用いたものは点線で、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>を用いたものは一点鎖線で、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を用いたものは実線で、それぞれ重量変化の状態を示した。

なお、測定機器は理学電気社製TAS-100の示差走査熱量計を用い、100ml/分の流速を有する窒素気流中で毎分20℃の昇温速度で加熱し、試料の重量が減少し始める温度を測定した。

次に記録層3の表面処理について説明する。この表面処理剤として、2価以上の原子価を有する金属を含んだ電解質が用いられる。具体的にこの電解質として、例えばクロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、ニクロム酸カリウム、ニクロム酸アンモニウムなどのクロム酸塩が好適である。

前記シアニン色素からなる記録層3の表面を前記各クロム酸塩の0.25重量%溶液で処理し、アミジウム系色素中のカチオン部分を中性にして、その後各試料を24時間水に浸漬した際の透過率

であると、有機色素の溶解性を増すことができる。

さらにまた、前記一般構造式中のRならびにR'が、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基であると、記録層の反射率を高めることができる。

特に第7図の化合物No.6またはNo.10に示されているように、一般構造式中の①が $-CH=CH-CH=$ で、AならびにA'が



で、BならびにB'が  $\begin{array}{c} R-R \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C- \end{array}$  で、

RならびにR'がC<sub>1</sub>H<sub>5</sub>、またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>で、かつX<sup>-</sup>がPF<sub>6</sub><sup>-</sup>であるシアニン色素は、耐熱性、記録感度、反射率ならびに溶解性に優れているため實用できる。

次に1-メチル-2-[7-(1-メチル-3,3-ジプロピル-2-インドリニデン)-1,3,5-ヘプタトリエニル]-3,3-ジプロピル-インドリウムからなるインドール系シアニン色素を合成し、陰イオンとしてヨウ素イオンI<sup>-</sup>、過塩素酸イオンC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>ならびに六フッ化リン酸イ

の変化を測定した。

また比較のため、未処理の試料、ならびに過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、塩化クロムで処理した試料も同一条件で試験を行った。これらの透過率の測定結果を次の表1に示す。

なお表中の(I)は初期の透過率、(II)は24時間水に浸漬した後の透過率である。

表 1

表面処理剤	透過率(%)	
	(I)	(II)
クロム酸カリウム	20.1	21.2
クロム酸アンモニウム	19.8	21.3
ニクロム酸カリウム	19.8	21.2
ニクロム酸アンモニウム	19.8	20.5
表面処理なし	20.1	87.2
過マンガン酸カリウム	19.9	* 42.4
過マンガン酸ナトリウム	20.1	* 42.0
塩化クロム	20.1	50.4

(表中の\*印のものは、スペクトル形状が変化

した。)

この表から明らかなように、前記クロム酸塩で表面処理した記録層は、試料を長時間水に浸漬するという苛酷な条件下にあつても透過率の変化がほとんどなく、耐水性に優れていることが分かる。

この実施例ではクロム酸塩を使用した。他に過マンガン酸カリウム、過マンガン酸アンモニウム、塩化クロミル、クロム酸エステルなども使用可能である。また銅、ホウ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、バナジウム、コバルトなどの金属を含む電解質、特にこれら電解質のアンモニウム塩で、具体的には水に可溶な水酸化銅、ホウ酸、アルミン酸塩、チタン酸、ジルコニウム酸、スズ酸、バナジウム酸、コバルト酸などこれら酸の塩、特にアンモニウム塩などが使用できる。また水酸化銅なども使用できる。

さらに四酢酸鉛、酢酸水銀、四酸化オスミウム、四酸化ルテニウム、二酸化セレンなども使用可能である。

前述のようにアミジニウム系有機色素を有する

前記保護層8bには、例えば、紫外線硬化性樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。

次に記録層をスピナー法で形成する場合の条件等について説明する。

第16図は、スピナー塗布装置の概略断面図である。図中の9はモータ、10は塗布ノズル、11はディスク基板1を載置、固定するターンテーブル、12はスピナー本体、13は色素溶液、14は加圧ポンプ、15はハウジングであり、これには前記ノズル10が貫通しているが、ターンテーブル11の周囲がハウジング15によつて外気と遮断されて、内部がほぼ完全に気密状態に保持されている。

基板1の回転数、すなわち余剰の色素、または色素組成物、および溶媒を振り切るための基板1の回転数は350~6500rpmに調整される。350rpm以下では、遠心力不足であり、記録層の内周と外周の間で乾燥速度の差が生じて膜厚が不均一になる。反対に6500rpm以上にな

記録層表面を前記電解質溶液で処理することにより、アミジニウム系色素中のカチオン部分が中和され、すなわちN<sup>+</sup>がNになつているのであろうと推測される。

(第2実施例、第3実施例)

第3図ならびに第4図は第2実施例ならびに第3実施例を示す要部拡大断面図である。第3図に示す第2実施例の場合は、記録層3の上に保護層8aが設けられており、第4図に示す第3実施例の場合はディスク基板1の表面側にも保護層8bが設けられている。なおこれら実施例の場合も、記録層3の表面が処理されている。

前記保護層8aとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサ이드、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸、ポリプロピレングリコール、メチルセルロースなどの親水性樹脂、あるいは紫外線硬化性樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂のごとき合成樹脂などが用いられる。

ると膜厚が薄くなり過ぎて所望の膜厚を得ることができない。

さらに、ターンテーブル11の周囲を密封状態、または実際にはターンテーブル11を回転させながら色素または、その組成物を滴下するため完全に密封することはできないが、密封に非常に近い状態にする必要がある。これにより、ターンテーブル11を回転させたことにより起こる対流Gを小さくすることができる。この対流Gは第16図において点線で示されており、気流の発生状態は基板1と密封状態の最高部16との長さに大きく影響されることを説明し、本発明者らの諸種の実験結果からこの長さdを基板1の直径Dの1.5倍以下とした。

このスピナー塗布装置17は、第17図に示されているようにドラフト18内に入れられて、前述のようなスピナー塗布が行われる。このドラフト18は図に示されているようにスピナー塗布装置17の上方から常時清浄な空気19が降下し、塗布装置17から濡れる有機溶媒蒸気など



を伴って、排気筒20から排出されるようになっている。

色素または色素組成物の濃度は0.4重量%~5.0重量%とする。濃度が5.0重量%を超えると色素膜の膜厚が厚くなり過ぎ、記録の際の反応、ヒートモードの場合は穴あけ、フオトソモードの場合はスペクトルの変化が体積が律速になりうまく進行しない。

また、濃度が0.4重量%より低いと形成した膜にピンホールなどの欠陥が生じる。

前述のように、密封または密封に近い状態にすることにより、気相中の溶媒の分圧を上げることができ、溶媒の基板1へのぬれ性を向上させることができる。これにより、膜の均一性は著しく向上する。密封状態にした場合と、従来技術のようにオープンにして成膜した場合の光学特性(反射率、透過率)の半径方向のばらつき状態を第14図に示す。

第14図からも分かるように、従来技術では、光学特性のばらつきが平均値に対して相対値で±

になる。

なお、色素または、その組成物の溶液を滴下する工程で、基板の回転モードなどは任意に調整することができる。例えば、静止している基板に色素またはその組成物の溶液をほぼ均一にコーティングしたのち、基板を一気に最高回転速度まで加速するモードと、または既に適当な回転数で回転している基板上にクランピングエリアより外周部に、色素または、その組成物の溶液を滴下するモード、その他のモードをとることができる。

また必要に応じて、色素記録層の上に親水性樹脂よりなる薄層を設けることができる。

この親水性樹脂としては、公知に属する任意のものを用いることができるが、以下にその数例を挙げる。

- ①ポリビニルアルコール
- ②ポリエチレンオキシド
- ③ポリアクリル酸
- ④ポリスチレンスルホン酸ナトリウム
- ⑤ポリビニルピロリドン

10%以上見られたが、本発明により平均値に対して相対値で±5%以下にすることができる。このことは均一な記録、読み出し特性が得られることを意味する。

スピンコート時間、すなわち色素またはその組成物の溶液を滴下したのちの基板の回転時間は10秒以上とする。スピンコート時間が10秒より短いと信号パターン形成面に色素またはその組成物を十分に拡散することができない。

また必要に応じてスピンコートは、数段階に回転数を変えて設定することもできる。これは、均一な成膜に適した回転数と、ほぼ成膜が完成した段階で乾燥を目的とした回転数が必要となるためであり、低速の1段階と、その後、前記1段階より高速で回転させる2段階の回転法を用いる。

スピンコートの後の乾燥条件は、乾燥温度が10℃~115℃で乾燥時間は30秒以上とする。

乾燥温度×乾燥時間の積がこの値よりも小さすぎると乾燥が不十分になり、反対にこれが大きすぎると基板に熱変形などの不具合を発生すること

#### ⑥ポリメタクリル酸

#### ⑦ポリプロピレングリコール

#### ⑧メチルセルロース

この薄層もスピンコーティング法により成膜する。

スピンコート条件は以下の通りである。

親水性樹脂の濃度は0.5重量%~5.0重量%に調整される。濃度が5.0重量%を超えると、膜厚が厚くなり過ぎる。反対に、濃度が0.5重量%より低いと、ピンホールなどの欠陥が生じ易くなる。

基板の最高回転数、すなわち余剰の親水性樹脂を振り切るための基板の回転数は、300rpm~5000rpmに調整される。300rpm以下では薄層の内周と外周の間で乾燥速度の差が生じて膜厚が不均一になる。反対に5000rpm以上になると膜厚が薄くなり過ぎて、所望の膜厚を得ることができない。

前記した親水性樹脂の濃度と、基板の回転速度と、基板上に形成される薄層の厚さとの関係を第15図に基づいて説明する。この第15図に示す

ように、回転速度が高いほど、また親水性樹脂の濃度が低いほど膜厚が薄くなる。

ただし、濃度を一定とした場合には、回転速度がある一定の値以上になると膜厚がサチレートする。

第15図より、親水性樹脂の濃度を0.5重量%~5.0重量%に、また、基板の回転数を300rpm~5000rpmに調整することによつて、所望の膜厚が得られることが判る。

スピンコート時間、すなわち親水性樹脂を滴下したのちの基板の回転時間は、10秒以上とする。

スピンコート後の乾燥条件は、乾燥温度が10℃~115℃で、乾燥時間が約1分以上とする。乾燥温度×乾燥時間の積がこの値よりも小さ過ぎると薄膜の乾燥が不充分になり、反対にこれが大き過ぎると基板の熱変形などの不具合を発生することになる。

なお、薄膜をスピンコートする際の基板の回転モードは、親水性樹脂を滴下する工程との関係で任意に調整することができる。例えば、静止して

いる基板に親水性樹脂をほぼ均一にコーティングしたのち、基板を一気に最高回転速度まで加速して余剰の親水性樹脂を振り切つても良い。また、基板を低速で回転しつつ親水性樹脂をほぼ均一にコーティングし、その後基板を最高回転速度まで加速して余剰の親水性樹脂を振り切るようにすることもできる。

また、乾燥工程後に、例えば親水性樹脂の架橋処理など、膜の耐湿性や透湿性を改善する処理を行うこともできる。具体的には、光照射による架橋反応や、加熱による架橋反応、それに熱処理などの手段を採ることができるが、基板に熱変形等の悪影響を与えることがなく、作業性にも便れることから、光照射による架橋反応が最適である。

以下、ポリビニルアルコールを例に採つて、架橋手段の具体例を示す。

#### ①無機系架橋剤の添加。

無機系架橋剤としては、銅、ホウ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、バナジウム、クロムなどがある。特にこの場合、これら架橋剤

に記録層の表面に塗布および浸透処理剤としても機能する。電解質を用いることもできる。

- ②アルデヒドを用いたアセタール化。
- ③水酸基のアルデヒド化。
- ④活性化ビニル化合物の添加。
- ⑤エポキシ化合物を添加してのエーテル化。
- ⑥酸触媒のもとでジカルボン酸を反応。
- ⑦コハク酸および硫酸の添加。
- ⑧トリエチレングリコールおよびアクリル酸メチルの添加。
- ⑨ポリアクリル酸およびメチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体のブレンド。

第18図は、本発明の実施例に係る光ディスクの製造工程を説明するための図である。次に、この図を用いて光ディスクの製造順序を説明する。

S1: ガラス円盤を研削、洗浄する。

S2: ガラス円盤上にフォトレジスタをスピンコートし、所定の膜厚を有するレジスト層を形成する。

S3: レジスト層に集光レンズを介してレーザ

光を照射する(カツティング)。

S4: この露光済みのガラス円盤を現像処理する。

S5: ガラス円盤の凹凸面に電鍍によつて金属層を形成し、それを剝離することでスタンパを得る。

S6: スタンパの表面にレプリカ剤をスピンコートし、所定の膜厚を有するレプリカ層を形成する。

S7: 透明基板の片面にスピンコート法により下地層を形成する。

S8: 下地層の上面にスピンコート法により記録層を形成する。

S9: 記録層の上面にスピンコート法により薄膜を形成する。この工程では前述の電解質系架橋剤を使用する場合は、薄膜の形成と同時に記録層の表面に電解質液の塗布、浸透処理がなされる。

S10: 光ディスクとして各種の試験を行い、良否の評価を行う。

この一連の製造工程において、S2のレジスト層を形成する工程、S6のレプリカ層を形成する工程、S7の下地層を形成する工程、ならびにS9の薄層を形成する工程においても、第16図に示した気密式スピコート装置を用いることができる。この装置を使用することにより、溶剤の発散が抑制でき、さらに気泡の発生を抑え、膜厚のむらのない均一なレジスト層、レプリカ層、下地層ならびに薄層が形成され、信頼性の高い光ディスクが製造できる。

第19図(a)、(b)は、第18図のフローチャートにおける記録層形成(S8)から薄層形成(S9)の詳細を示すフローチャートである。

まず第19図(a)に場合について説明する。

S21: レプリカ層、下地層(省略する場合もある)などを形成した基板(円盤)を準備する。

S22: シアニン色素と安定剤としての赤外線吸収剤を溶解したメタノールを基板上にスピコートして、記録層を形成する。

クロム酸アンモニウムにより、記録層の表面に塗布および浸透処理も同時になされる。

S215: PVAの塗布膜上に紫外線を50~70秒照射して、PVAの架橋を行う。

S216: 架橋後、少量の水を架橋PVA塗膜上にスピコートし、架橋反応に関与しなかった架橋剤(重クロム酸アンモニウム)、PVAを洗い流して、記録層上に薄層を形成する。

記録層の材料ならびにスピコートの回転モードなどの具体例を示せば次の通りである。

#### (具体例1)

まず、射出成形法によつて直径130mmのポリカーボネート製基板を作成した。色素溶液の調整法では以下の通りである。

下記のシアニン色素をメタノールに溶解し、濃度0.5重量%の溶液を調整した。

S23: 60~80℃の温度で50~70秒記録層をアニールする。

S24: 重クロム酸アンモニウムの水溶液を記録層上に塗布する。

S25: 少量の水を記録層上にスピコートし、化学反応させ、記録層へ浸透しなかつた重クロム酸アンモニウムを洗い出す。

S26: 60~80℃の温度で乾燥する。

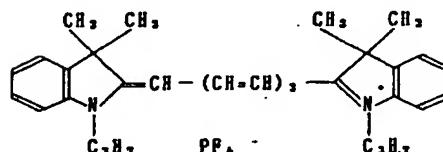
次に第19図(b)に場合について説明する。

S211: レプリカ層、下地層(省略する場合もある)などを形成した基板(円盤)を準備する。

S212: シアニン色素と安定剤としての赤外線吸収剤を溶解したメタノールを基板上にスピコートして、記録層を形成する。

S213: 60~80℃の温度で50~70秒記録層をアニールする。

S214: ポリビニルアルコール(PVA)と重クロム酸アンモニウム(架橋剤)の水溶液を記録層上にスピコートする。この重



スピコート条件は以下の通りである。

基板を500rpmで回転させながら、その中心部に上記調整した溶液を滴下し、その後、5秒回転させた後、さらに3000rpmで10秒回転させた。ターンテーブルがおかれた雰囲気は密封状態で、基板1から気密室の最高部16(第16図参照)までの長さdは12cmとした。体積は5000cm<sup>3</sup>である。乾燥は常温で1分以上とした。これにより得られた記録膜の均一性は、光学特性、反射率、透過率が平均値に対して相対値でばらつき0.1%以内となつた。

#### (具体例2)

具体例1と同様の基板を作製した。上記のシアニン色素を1,2-ジクロロエタンに溶解し、濃度1.2重量%の溶液を調整した。

また、下地膜材料としてポリビニルナイトレート2.5重量%の水溶液を用いて基板を5500rpmで回転して膜厚60nmに成膜し、その後、重クロム酸アンモニウムを添加した。この下地膜上に上記色素1,2-ジクロロエタン溶液を基板を500rpmで回転させながら滴下、その後に3000rpmに変更した。このようにして記録層を形成することにより、前記重クロム酸アンモニウムによつて記録層の下地膜と接する表面が耐水化処理される。しかるのち基板側からUV照射して、下地膜を架橋処理する。

第20図は記録層にシアニン色素の溶液を用いた前記具体例のコーティングモードを説明するための図、第21図はそのコーティングモードにおける記録層の形成順序を説明するための図である。

前記具体例1で説明したように、基板1を500rpmで回転させながら色素溶液を基板1の内周部に滴下することにより、溶液は遠心力の作用で外周部に向けて拡がり均一な液膜21(第21図参照)を形成し、この回転を5秒間続行する。こ

の第1の段階(I)で記録層3の膜厚がほぼ決まるが、まだほとんど未乾燥の状態で液膜21を指で触れると液が指に付着する状態である。

この第1の段階(I)の終りごろになると、第21図に示すように液膜21の外周部に液の盛り上がり部22が形成されるとともに、液膜21の内周部23が今までよりも高粘度の状態となる。この状態になると0.1秒間で回転数を3000rpmまでに急上昇させる。この回転数の急変により前記盛り上がり部22がとれて、破線で示すようにフラットになる。このように回転数を急変しても、前述のように内周部23は高粘度になつてゐるため、回転にともなう遠心力により内周部23の膜厚が変化する(薄くなる)ことはない。この第2の段階(II)において主に乾燥が起こり、液膜21中の有機溶媒が揮散するが膜厚の変化はほとんど認められない。3000rpmで10秒回転すると、基板1の回転を一気に停止する。

このようにスピナー塗布方法によつて、溶液が基板上に拡がつて液膜を形成し(第1の段階

(2))、その後この液膜が乾燥して(第2の段階(2))所定の記録層が形成される訳であるが、この一連の工程中、特に前記第1の段階(I)において、基板1の上方に形成される対流G(第16図参照)の影響が大きく現われる。この対流Gは、ターンテーブル11の回転により、基板1のほぼ中央部に向つて流れ、それから基板1の表面に沿つて基板1の外周部に向けて流れ、それが循環流となつてゐる。前記液膜21を乾燥(高粘度化)するためにはある程度の対流Gは必要であるが、対流Gが大きく生じると記録層の膜厚が不均一になるから好ましくない。そのため第16図の例ではハウジング15を用いて、対流Gの流れを抑制している。

第22図は、本発明の他の実施例に係る光ディスクの製造工程を説明するための図である。この図において前記第18図で示した実施例と相違する点は、S39の記録層の表面処理工程である。

すなわちこの実施例の場合、S38で記録層を形成した後、前述の表面処理剤によつて記録層の

表面を処理して耐水性を付与したものである。従つてこの実施例では薄層は形成されず、そのままS40で光ディスクの評価がなされる。

なお、S31~38、40は第18図のS1~8、10と同様であるから、それらの説明は省略する。

#### 〔発明の効果〕

本発明は前述のように記録層を表面処理することにより、安定化した記録層が得られ、信頼性の高い光情報記録媒体を提供することができる。

なお、前述のような表面処理によつてなぜ記録層が安定化するか理論的な根拠は明らかでないが、表面処理により記録層表面が極くわずか、例えば酸化などによつて変質して色素のイオン性がくずれるか、あるいはアミジニウム系有機色素と表面処理剤とがイオン結合などによつて結ばれ、記録層表面に金属を含む表面処理剤が吸着されたような形をとり、そのために記録層の耐水性、耐湿性が向上したのではないかと考えられる。

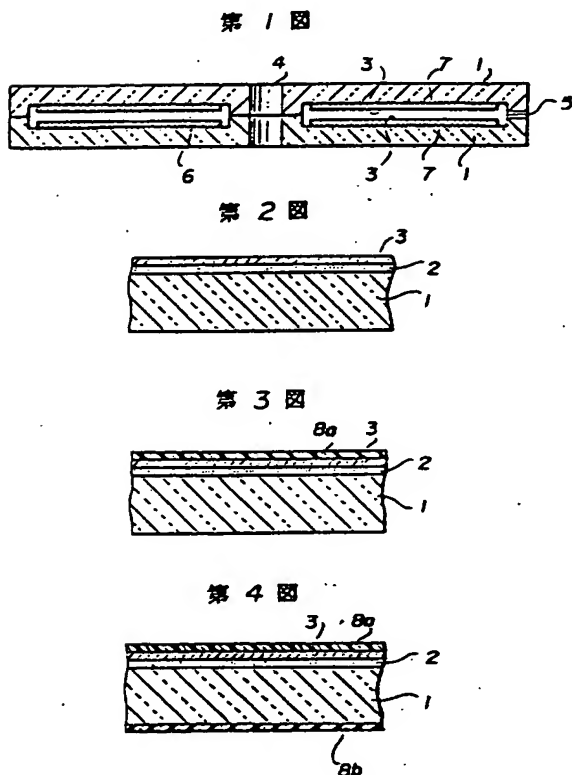
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1実施例に係るエアサンドイッチ型光ディスクの縦断面図、  
 第2図は、その光ディスクの要部拡大断面図、  
 第3図は、本発明の第2実施例に係る光ディスクの要部拡大断面図、  
 第4図は、本発明の第3実施例に係る光ディスクの要部拡大断面図、  
 第5図は、実施例で用いられる有機色素の一般構造式中での①の代表例を示す図、  
 第6図は、同じく一般構造式中でのA、A'の代表例を示す図、  
 第7図ならびに第8図は、実施例で用いられる有機色素の具体例を示す図、  
 第9図は、有機色素の比較例を示す図、  
 第10図、第11図、第12図ならびに第13図は、各種特性を示す特性図、  
 第14図は、反射率、透過率の特性図、  
 第15図は、各有機色素濃度における回転数と膜厚との関係を示す特性図、  
 第16図は、スピナー塗布装置の概略断面図、

第17図は、その塗布装置を収納するドラフトの概略構成図、  
 第18図は、光ディスクの製造順序を説明するためのフローチャート、  
 第19図(a)、(b)は、記録層形成と保護層形成の詳細を示すフローチャート、  
 第20図は、具体例のコーティングモードを説明するためのモード説明図、  
 第21図は、そのコーティングモードにおける記録層の形成順序を説明するための図、  
 第22図は、他の実施例に係る光ディスクの製造順序を説明するためのフローチャートである。

1 …… ディスク基板、3 …… 記録層。





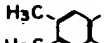


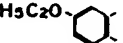


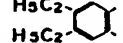

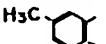
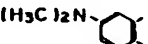
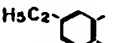

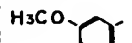
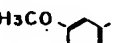
代理人 弁理士 武 頭次郎



第5図

(VI)	(VII)	(VII)	(IX)	(X)
<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>	<chem>CC1(C)C(C)C(C)C1</chem>

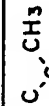
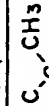
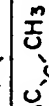
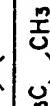
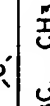
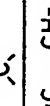
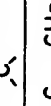
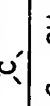
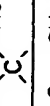





第 6 図

 (I)	 (VII)	 (XV)
 (II)	 (IX)	 (XVI)
 (III)	 (X)	 (XVII)
 (IV)	 (XI)	 (XVIII)
 (V)	 (XII)	
 (VI)	 (XIII)	
 (VII)	 (XIV)	

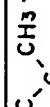
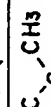
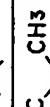
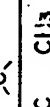
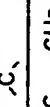
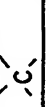
第 7 図

化合物番号	R	R'	A	B...	①=	X
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	II	PF <sub>6</sub>
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	IV	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	II	PF <sub>6</sub>
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	V	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	II	PF <sub>6</sub>
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	XII	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	XVI	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	III	PF <sub>6</sub>
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	IV	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	III	PF <sub>6</sub>
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	XVI	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	VII	PF <sub>6</sub>
10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
11	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	-CH=CH-	X	PF <sub>6</sub>
12	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	X	-S-	IV	PF <sub>6</sub>
13	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>
15	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	I	H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	I	PF <sub>6</sub>

第 8 図

化合物NO.	R	R'	..A..	...B...	-①=	X
16	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
17	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
18	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
19	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
20	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
21	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
22	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
27	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	XVI	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
28	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	XVI	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>
29	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	XVI	H <sub>3</sub> C- 	I	PF <sub>6</sub>

第 9 図

化合物NO.	R	R'	..A..	...B...	-①=	X
30	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	I
31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	I
32	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	ClO <sub>4</sub>
33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	I	ClO <sub>4</sub>
34	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	II	I
35	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	H <sub>3</sub> C- 	II	ClO <sub>4</sub>

第 12 図

化合物NO.	膜厚 (nm)	C N (dB)	残存光吸収率 (%)	検出力(回數)
30	58	45	62	1.3 x 10 <sup>3</sup>
31	56	44	61	1.1 x 10 <sup>3</sup>
32	56	44	67	1.1 x 10 <sup>4</sup>
33	57	45	66	1.0 x 10 <sup>4</sup>
34	60	46	63	3.6 x 10 <sup>3</sup>
35	58	45	74	1.2 x 10 <sup>4</sup>

第10図

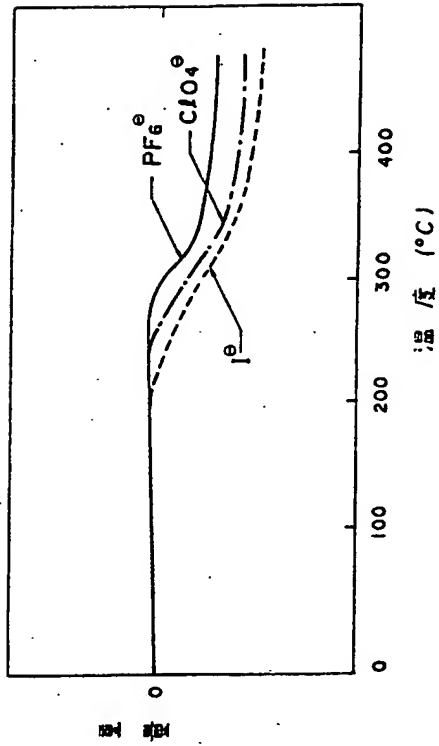
化台物NO.	膜厚 (nm)	C/N (dB)	残存光吸収率(%)	透み出し回数
1	58	51	85	$0.9 \times 10^5$
2	56	51	83	$0.8 \times 10^5$
3	57	52	86	$0.9 \times 10^5$
4	60	50	81	$0.7 \times 10^5$
5	55	49	85	$1.1 \times 10^5$
6	57	51	84	$1.0 \times 10^5$
7	56	53	91	$2.3 \times 10^5$
8	58	52	89	$1.9 \times 10^5$
9	61	50	83	$2.1 \times 10^5$
10	55	53	86	$1.1 \times 10^5$
11	57	51	85	$1.7 \times 10^5$
12	54	51	84	$0.5 \times 10^5$
13	59	49	79	$0.6 \times 10^5$
14	56	50	80	$0.7 \times 10^5$
15	60	50	81	$0.6 \times 10^5$

第11図

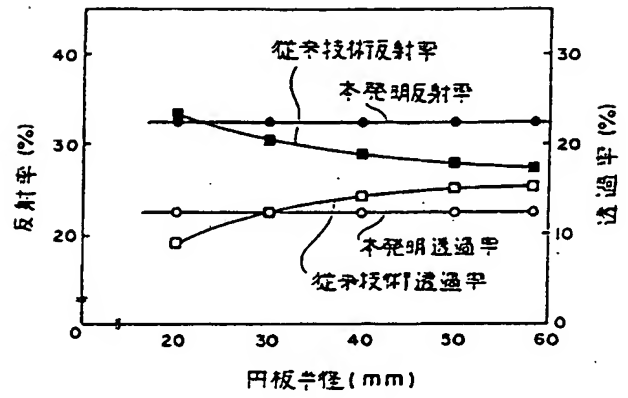
化台物NO.	膜厚 (nm)	C/N (dB)	残存光吸収率(%)	透み出し回数
16	56	52	87	$1.1 \times 10^5$
17	55	50	85	$1.1 \times 10^5$
18	58	51	83	$1.0 \times 10^5$
19	57	51	81	$0.9 \times 10^5$
20	56	50	81	$0.8 \times 10^5$
21	57	50	80	$0.7 \times 10^5$
22	55	49	79	$0.7 \times 10^5$
23	58	51	90	$1.0 \times 10^5$
24	56	50	91	$0.9 \times 10^5$
25	57	52	88	$0.7 \times 10^5$
26	59	52	84	$0.7 \times 10^5$
27	59	52	87	$1.0 \times 10^5$
28	57	51	85	$0.9 \times 10^5$
29	56	51	80	$0.8 \times 10^5$



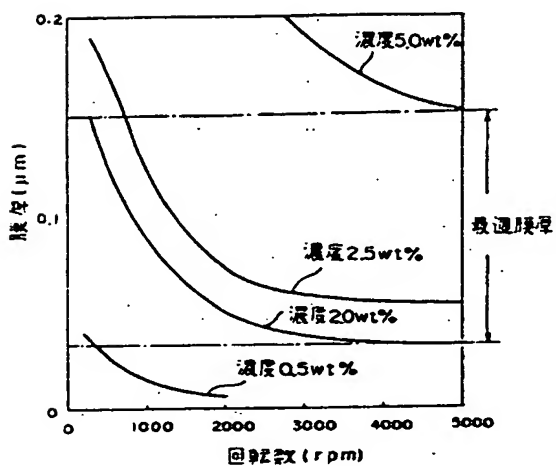
第13図



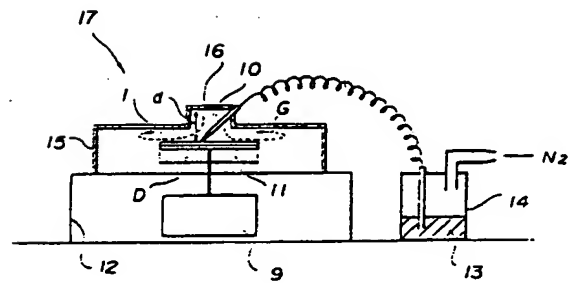
第14図



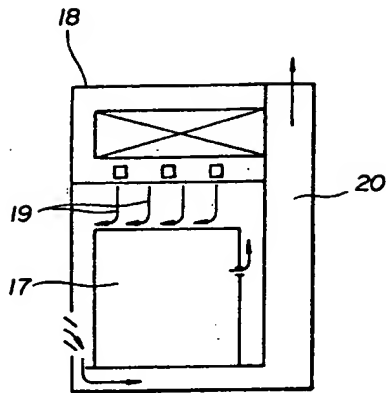
第15図



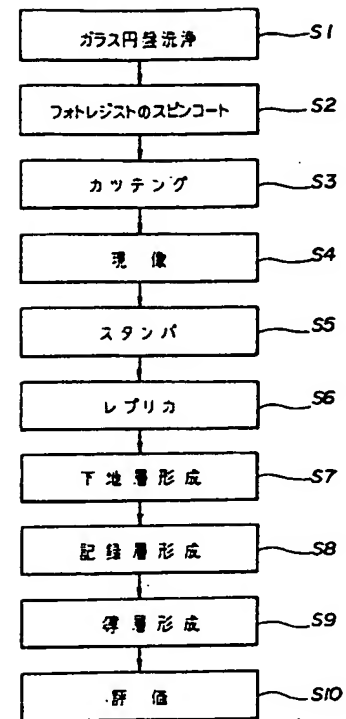
第16図



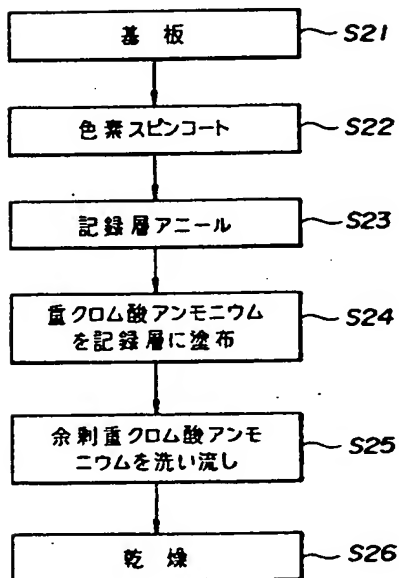
第 17 図



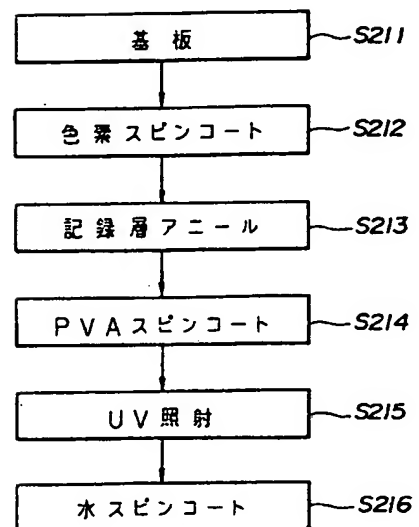
第 18 図



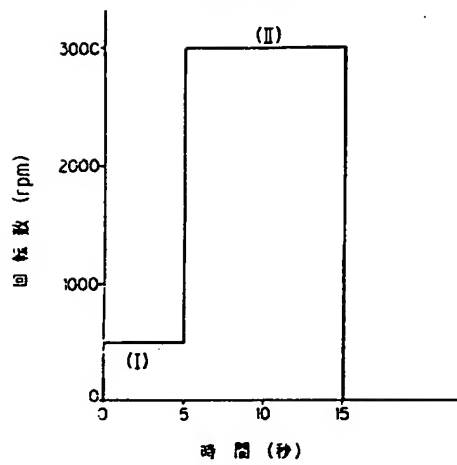
第 19 図  
(a)



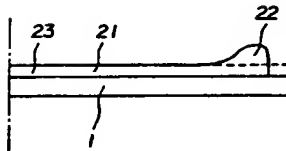
第 19 図  
(b)



第20図



第21図



第22図

